

魚油の構成脂肪酸—I

33種の魚油の構成脂肪酸について*

上 田 正

Fatty Acid Composition of Oils from 33 Species of Marine Fish

by

Tadashi UEDA

The fatty acid composition of body lipids of 30 species of marine fish was determined with gas-liquid chromatography. In addition, some liver oils and viscera lipid were analyzed to make a comparison with the body oil, respectively.

The results of the experiments are summarized as follows.

Certain fatty acids were found among the species as their major components, i.e., palmitic acid (9.5~22.8%), hexadecenoic acid (5.1~16.5%), octadecenoic acid (10.5~38.8%), eicosapentaenoic acid (2.5~13.7%), docosahexaenoic acid (2.9~34.6%). But in the case of the oil of *Cololabis saira* (Sayori), eicosenoic acid (20.0%) and docosenoic acid (26.9%) were the major fatty acids. Particularly, large amount of octadecenoic acid was found in the lipid of *Acipenser sinensis* (Karachozame).

No significant differences in fatty acid composition were found between body oil of *Inimicus japonicus* (Okoze) and its liver oil, and also between body oil of *Pseudolabrus gracilis* and its viscera oil.

The integral figure of the fatty acid compositions of fish lipids is shown in Fig. 3~5. As the consequence, the sample lipids are classified into three types: Tuna type, Horse-mackerel type and Mackerel type (Table 4).

Large amount of docosahexaenoic acid was found in the Tuna type, and the lipids of Horse-mackerel type contained about the equal amount of palmitic, hexadecenoic, octadecenoic, eicosenoic, eicosapentaenoic, docosenoic and docosahexaenoic acids, and the lipids, contained comparatively large amount of palmitic and octadecenoic acids, belong to the Mackerel type.

But there were no general resemblance of species among the same type.

* 水産大学校研究業績 第512号, 1967年7月17日 受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 512
Received Jul. 17, 1967.

脂質分析の分野にガスクロマトグラフィーが応用されるようになり、脂質類の脂肪酸組成の研究が多数行なわれるようになった。しかし富安、豊水ら¹⁾も指摘しているように、魚油の構成脂肪酸は複雑多岐であるため脂肪酸の同定が困難である。このため原脂肪酸メチルエステルのみでなく、水素化脂肪酸のメチルエステルおよび臭素化により高度不飽和酸を除いた脂肪酸のメチルエステルについてガスクロマトグラフィーを行ない、さらに分光分析法を併用し、これから得た結果を参考にして魚油脂肪酸の同定を行なっている¹⁾。また新聞、田口ら²⁾は貝類の脂質の脂肪酸研究において、尿素処理により飽和酸および低度不飽和酸を除去した脂肪酸のメチルエステルのガスクロマトグラムを脂肪酸の同定に役立てている。このほか2種類の充填剤を使用してガスクロマトグラフィーを行なった例や、標準脂肪酸を多種類使用した例³⁾もある。しかし異なる2種の脂肪酸が同一または近接した保持時間をもつ場合もあり、また高度不飽和酸は純品が得られにくいことから脂肪酸の同定にはやはり困難な点が残ると考えられる。

著者は臭素化方法と尿素処理方法の2方法を検討した結果、尿素処理により魚油脂肪酸を5段階に分画し、それぞれのメチルエステルからクロマトグラムを得、これらを比較して脂肪酸を同定する方法が容易でしかもより確実なことを認めた。この方法により33種の魚油の構成脂肪酸を測定した結果、使用した試料油は三つの型に分類されたのでその結果について報告する。

1. 実験方法

1—1 試料油； ビンナガマグロ、キハダマグロ、マンダイおよびクロカワカジキは11～12月南太平洋で漁獲され凍結保蔵運搬された冷凍魚で、3か月後に採油し分析に供した。その他の試料油は、下関周辺の海域で漁獲された鮮魚を市場で購入し、新鮮時直ちに採油したものである。採油方法はメタノール・クロロホルム法⁴⁾を採用し一部は煮取法によった。しかし本実験では両法による脂肪酸組成の差異は認められなかった。試料油の性状は第1表に示すとおりである。

Table 1. Chemical properties of fish oils examined.

Species	I.V.	S.V.	A.V.	A.V.*
<i>Konosirus punctatus</i> (Konoshiro)	125.9	219.9	0.9	4.6
<i>Collichthys niveatus</i> (Mebuto kandari)	136.9	152.3	3.6	2.7
<i>Pseudosciaena niveatus</i> (Kiguchi)	188.3	208.8	4.7	2.5
<i>Goniistius zonatus</i> (Takanoha)	142.9	177.5	0.5	2.9
<i>Dasyatis akajei</i> (liver oil)(Akasi)	185.6	171.9	0.9	1.7
<i>Siganus fuscescens</i> (Aigo)	137.6	183.6	1.0	1.8
<i>Branchiostegus japonicus japonicus</i> (Akaamadai)	148.2	178.9	0.1	2.7
<i>Pseudolabrus gracilis</i> (Itobera)	134.3	182.9	0.2	2.6
<i>Pseudolabrus gradilis</i> (viscera oil)	149.3	182.0	1.5	2.6
<i>Trachurus japonicus</i> (Maaji)	147.6	178.4	0.7	1.7
<i>Cypselurus hirudo</i> (Tobiuo)	175.8	178.4
<i>Lampris regius</i> (Mandai)	152.5	175.9	0.5	...
<i>Cololabis saira</i> (Sanma)	121.7	...	5.2	...
<i>Hemiramphus sajori</i> (Sayori)	120.0	...	2.0	...
<i>Thunnus alalunga</i> (Binnagamaguro)	173.8	150.5	1.1	...
<i>Inimicus japonicus</i> (Okoze)	3.8	...
<i>Inimicus japonicus</i> (liver oil)

<i>Tanakius kitaharai</i> (Yanagimushikarei)
<i>Sebastes inermis</i> (Mebaru)	137.7	200.7	0.6	...
<i>Girella punctata</i> (Mejina)	142.0	...	0.3	...
<i>Ammodytes personatus</i> (Ikanago)	173.0	...	4.4	...
<i>Pampus argenteus</i> (Managatsuo)	161.8	171.1	1.7	...
<i>Trichiurus lepturus</i> (Tachiuo)	115.4	175.7
<i>Scomber japonicus</i> (Masaba)	143.3	179.1	0.3	2.3
<i>Parapristipoma trilineatus</i> (Isaki)	174.9	178.3	0.4	2.8
<i>Döderleinia berycoides</i> (Akamutsu)	134.4	179.1	0.6	2.4
<i>Etrumeus micropus</i> (Urumeiwashi)	188.9	181.3	1.5	2.5
<i>Ilisha elongata</i> (Hira)	179.8	172.6	2.0	2.4
<i>Coryphaena hippurus</i> (Shiira)	173.5	178.2	0.6	3.0
<i>Mugil cephalus</i> (Bora)	163.5	197.5	0.2	3.3
<i>Acipenser sinensis</i> (Karachozame)	112.1	165.7	0.6	2.0
<i>Albacores thunnus</i> (Kihadamaguro)
<i>Makaira nigricans mazara</i> (Kurokawakajiki)

*...Determined after esterification.

()...Japanese name.

1-2 エステル化； 試料油から得た混合脂肪酸10gに2%塩酸—メタノール20mlを加え、還流冷却器をつけ5時間65°Cで加温攪拌し続けたのち、水およびn—ヘキサンを加え、メチルエステルを抽出しヘキサン層を水洗後無水芒硝で脱水し、真空乾燥機中で減圧(3mmHg)で溶剤を溜去させ、N₂ガスを充填し冷蔵庫に分析のときまで保管した。

1-3 水素化； 試料メチルエステル1gをn—ヘキサン中で白金黒を触媒として水素化した。

1-4 尿素処理； SWERNらの方法⁵⁾を改良して行なった。すなわち試料油から得た混合脂肪酸100gに対し131gの尿素を327mlのメタノールに溶解した液を加え、加温し完全に溶液になったのち、徐々に室温まで冷却した。沈殿した尿素付加物(第1分画)をろ別し、ろ液は50°Cで再び沈殿が生じるまで濃縮し、これに新しく尿素26gを追加し煮沸溶解のち室温まで冷却し(第2分画)の沈殿物を得た。ろ液は前と同じような操作をくりかえし第4沈殿物まで得た。残液は第5分画とした。これら第1~5分画物にそれぞれ温湯およびn—ヘキサンを加え、脂肪酸を遊離させた。ヘキサン層は水洗、脱水乾燥のちそれぞれメチルエステル化を行ない、尿素処理試料とした。

Table 2. Condition for gas-liquid chromatography.

Apparatus	Shimadzu GC—1B type.
Liquid phase	Diethyleneglycol succinate polyester (10% w/w) on 60 to 80 mesh Shimalite—W.
Column	4mm diameter, 3m length.
Column temperature	205 °C
Detector	Hydrogen flame ionization detector system.
Detector temperature	215 °C
Carrier gas	Nitrogen gas, Flow rate.....60 ml/min.
Flow rate of hydrogen gas	48 ml/min.
Flow rate of air	1.35 l/min.

1-5 ガスクロマトグラフィー； 第2表に示した条件によって行なった。なお定量法は半値巾法および JOHN らによる peak height 法⁶⁾を用いた。両法よりの値は一致した。

2. 結果ならびに考察

2-1 脂肪酸の同定および定量； 標準試料として飽和酸は C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} および C_{24} 酸を, 不飽和酸は $C_{18:1}$, $C_{18:3}$ および $C_{22:1}$ 酸を用いた。ただし C_{20} , C_{22} および C_{24} 酸は試料油から得た水素化脂肪酸メチルエステルを利用した。魚油混合脂肪酸メチルエステルから得られるガスクロマトグラムは, これら標準試料に相当するピーク以外になお多くのピークが現われるが, これらピークについては既知脂肪酸メチルエステルの保持時間から内挿または外挿して同定した。また同一ピーク中に2種の脂肪酸の存在が考えられるものに $C_{20:0}$ と $C_{18:3}$, $C_{22:0}$ と $C_{20:3}$, $C_{24:0}$ と $C_{22:3}$ および $C_{22:1}$ 酸と $C_{24:1}$ 酸があったがこの分離は尿素処理によって達成できた (第1図)。第1図にビンナガマグロを例に

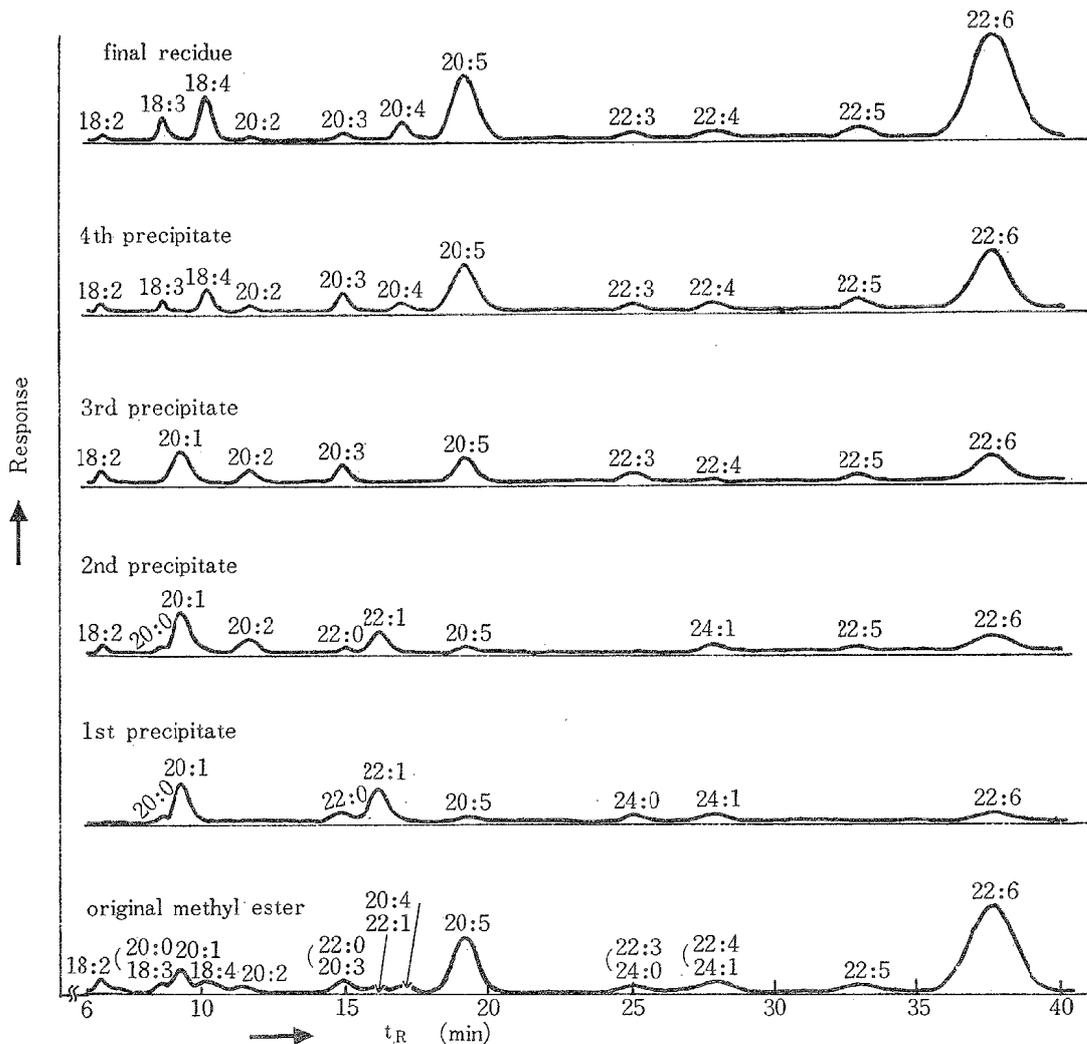


Fig. 1. Gas chromatograms of urea complex filtrates (*Thunnus alalunga*).

した尿素処理試料のクロマトグラムを示す。 $C_{22:0}$ (保持時間14.8分) のピークの場合、第1、第2画分に $C_{22:0}$ が現われ、そののちの画分に $C_{20:3}$ が出現することがはっきりわかる。 $C_{20:5}$ や $C_{22:6}$ は高度不飽和酸であるにもかかわらず含有量が大きいので、尿素処理の場合、第1画分のクロマトグラムにピークが出現する。しかし第3～4画分に移るにしたがって出現が漸増する。したがってこれらピークには他の脂肪酸の混在が考えられない。第2図に同定したマアジ油脂肪酸の空間補正保持時間の対数と炭素数との関係を示す。HORNING ら⁷⁾が指摘しているように飽和酸とモノエン酸の直線は平行ではなかった。また、第2図からあきらかなようにジエン酸の直線は飽和酸およびモノエン酸の直線に互いに平行でなかった。トリエン酸、テトラエン酸およびペンタエン酸の各直線はそれぞれ平行関係にあるが等間隔ではなかった。このことは、保持時間の対数と二重結合数との間に直線関係が成立しないことを示している。

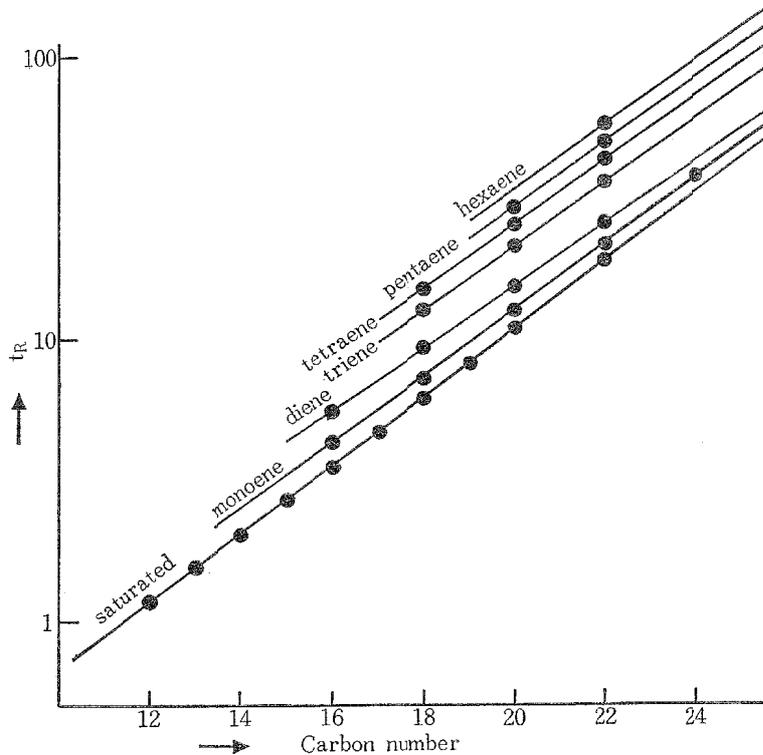


Fig. 2. Adjusted retention time for saturated, monoene, diene, triene, tetraene, pentaene and hexaene fatty acid methyl ester (*Horse mackerel*).

第3表に試料油の脂肪酸組成を示す。構成脂肪酸のうち、試料油によって幅広い組成の変化を示したものは $C_{14:0}$, $C_{16:0}$, $C_{16:1}$, $C_{18:1}$, $C_{20:5}$ および $C_{22:6}$ 酸であることがわかる。ただし、サンマ油のように $C_{20:1}$ および $C_{22:1}$ が特に大きい値を示すものもあった。しかしながらクロマトグラムに現われるピークの形とその数および保持時間からみると、一般に魚油の構成脂肪酸の種類にはほとんど変化はないが、その組成量に大きな差があるといえる。

2—2 脂肪酸組成積算図： 第3表から第3～5図のような組成積算図を得た。第3図は $C_{22:6}$ 酸がきわめて多い、キハダマグロ油のものである。第4図はマアジ油の組成積算図で C_{16} , $C_{16:1}$, $C_{18:1}$, $C_{20:1}$, $C_{20:5}$, $C_{22:1}$ および $C_{22:6}$ 酸が等しく多量に存在しているのが特徴である。第5図はマサバ油のものであり、 $C_{16:0}$ 酸と $C_{18:1}$ 酸が特に多く含まれている。同じようにして各試料油の組成積算図を作り、その型を比較検討した結果、第4表に示すようにマグロ型、マアジ型およびマサバ型(仮称)の三つの群に

分類された。カラチョウザメ油は $C_{18:1}$ 酸を特に多量に含有しているが、積算図の型から一応マサバ型に属するものとした。

試料油の種類が少ないので他の多くの魚油がこの三群にあてはめられるかいないかについては言及できないが、本実験に供した33種の魚油が組成の型から三群に分類できたことは興味あることである。しかし同一の

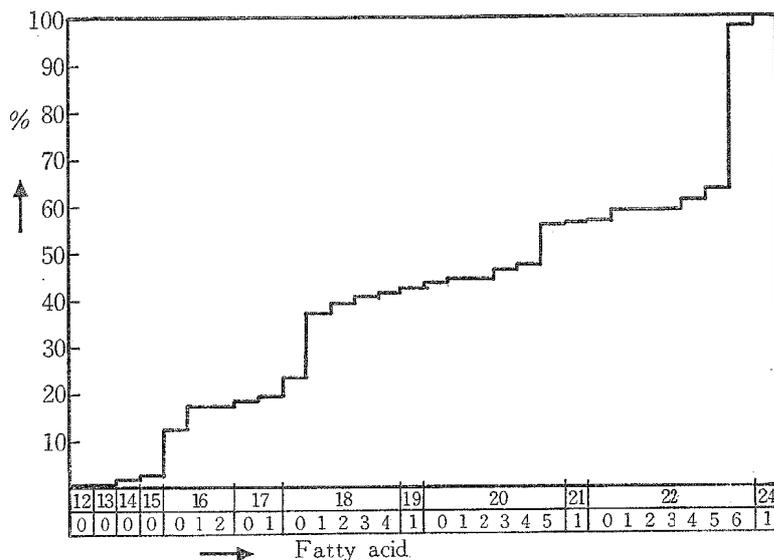


Fig. 3. Integral figure of the fatty acid composition of tuna type. Large amount of docosahexaenoic acid occurred in this type.

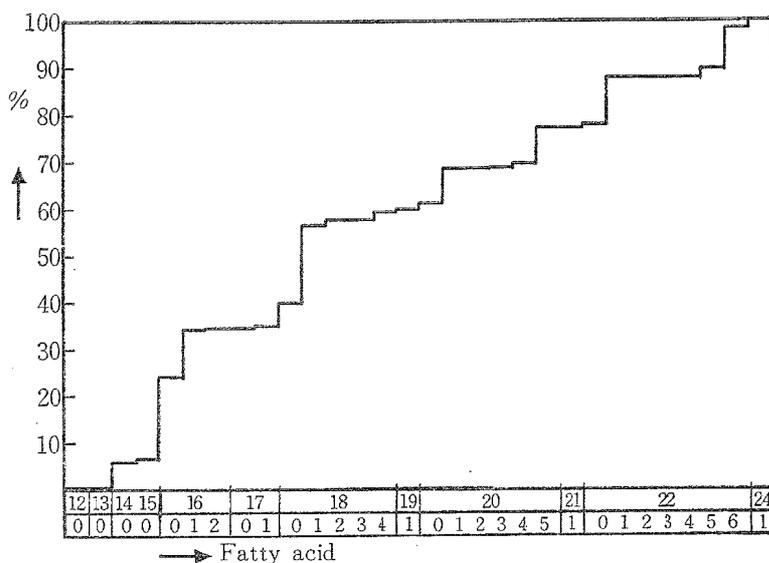


Fig. 4. Integral figure of the fatty acid composition of the horse mackerel type. The lipids belong to this type were contained equally amount of palmitic, octadecenoic, eicosenoic, eicosapentaenoic, docosenoic and docosahexaenoic acid.

型に属する魚種間には何ら生物学的関係を見出せなかった。すなわち天然の魚油の脂肪酸組成がはたして食餌に左右されるのか、生棲環境に影響されるかあるいは魚類の活動性によって左右されるかという点については不明である。

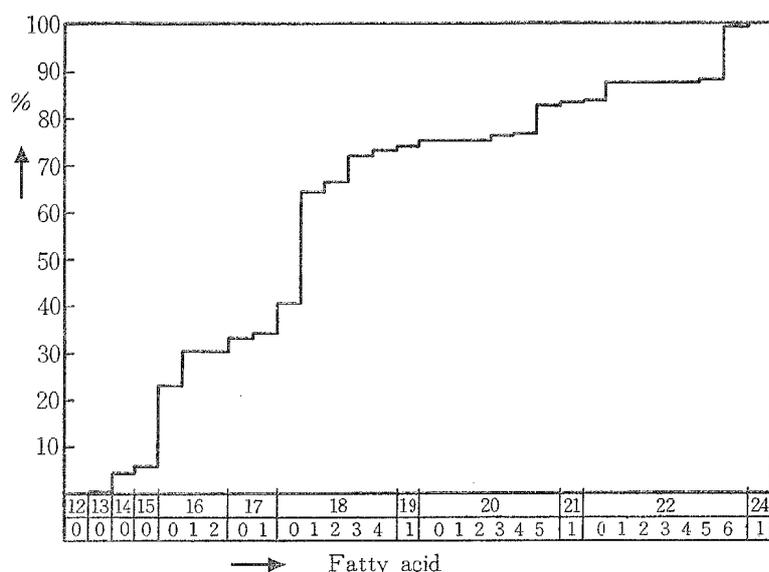


Fig. 5. Integral figure of the fatty acid composition of the mackerel type. Comparatively large amount of palmitic and octadecenoic acid occurred in this type lipids.

Table 4. Classification of the fish oils by fatty acid composition.

Tuna type	<i>Thunnus alalunga</i> (Binnagamaguro), <i>Albacores thunnus</i> (kihadamaguro), <i>Makaira nigricans mazara</i> (Kurokawakajiki), <i>Hemiramphus saiori</i> (Sayori)
Horse-mackerel type	<i>Inimicus japonicus</i> (Okoze), <i>Cololabis saira</i> (Sanma), <i>Dasyatis akajei</i> (liver oil) (Akaei), <i>Parapristipoma trilineatus</i> (Isaki), <i>Branchiostegus japonicus japonicus</i> (Akaamadai), <i>Girella punctata</i> (Mejina), <i>Tanakius kitaharai</i> (Yanagimushikarei), <i>Sebastes inermis</i> (Mebaru), <i>Ilisha elongata</i> (Hira), <i>Coryphaena hippurus</i> (Shiira), <i>Etrnmeus micropus</i> (Urumeiwashi), <i>Ammodytes personatus</i> (Ikanago), <i>Trachurus japonicus</i> (Maaji), <i>Cypselurus hirudo</i> (Tobiuo), <i>Pseudolabrus gracilis</i> (Itobera)
Mackerel type	<i>Scomber japonica</i> (Masaba), <i>Döderleinia berycoides</i> (Akamutsu), <i>Siganus fuscescens</i> (Aigo), <i>Trichiurus lepturus</i> (Tachiuo), <i>Lampryo regius</i> (Mandai), <i>Pseudosciaena niveatus</i> (Kiguchi), <i>Pampus argenteus</i> (Managatsuo), <i>Konosirus punctatus</i> (Konoshiro), <i>Goniistuius zonatus</i> (Takancha), <i>Acipenser sinensis</i> (Karachozame), <i>Mugil cephalus</i> (Bora), <i>Collichthys niveatus</i> (Mebutokandari)

() ...Japanese name

3. 要 約

33種の魚油の構成脂肪酸をガスクロマトグラフィーによって測定した。この場合、試料油から得た脂肪酸を尿素処理によって五つの画分にわけ、そのおのおのについてガスクロマトグラフィーを行ない脂肪酸を司定した。その結果、魚油はほとんど同種の脂肪酸で構成されていて、魚種による差異は組成量の変化であることを認めた。なお試料油の脂肪酸組成量から組成積算図を作った。これより供試した魚油が三つの型に分類された。しかし同一の型のなかで魚種間に何ら生物学的関係は見られなかった。

文 献

- 1) 豊水正道・富安行雄, 1962: 日水誌, 28, 526.
- 2) 新間弥一郎・田口脩子, 1964: 日水誌, 30, 153.
- 3) GRUGER, E. H. JR., R. W. NELSON and M. E. STANSBY, 1964: *J. Am. oil Chemists Soc.*, 41, 662.
- 4) BLIGH, E. G. and W. J. DRER, 1959: *Can. J Biochem. Physiol*, 37, 911.
- 5) SWERN, D. and W. E. PARKER, 1953: *J. Am. Oil Chemists Soc.*, 30, 5
- 6) BARTLET, JOHN C. and JOHN L. IVERSON, 1966: *J. of the A. O. A. C.*, 49, 22
- 7) HORNING, E. C., A. KARMEN and G. C. SWEELEY, 1964: *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids VoL. 7*, 192, PERGAMON PRESS